

**142. C. Paal und Josef Gerum:
Über Palladiumwasserstoff.**

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. Februar 1908.)

In der ersten Mitteilung von Paal und Amberger¹⁾ »über Palladiumwasserstoff« wurde über das Verhalten von Palladiummohr gegen Wasserstoff bei Temperaturen von -10° bis $+110^{\circ}$ berichtet. Die Menge des absorbierten Wasserstoffs wurde durch Erhitzen des Palladiumwasserstoffs und Auffangen des entwickelten Gases im Azotometer bestimmt. Im günstigsten Falle hatte 1 Vol. Palladium 674 Vol. Wasserstoff aufgenommen, oder richtiger, wieder abgegeben.

Im Anschlusse an die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Versuche war es für uns von Interesse, nicht nur jene Menge Wasserstoff zu bestimmen, welche das Palladiumwasserstoffschwarz beim Erhitzen wieder abgibt, sondern den absorbierten Wasserstoff direkt zu messen. Wir bedienten uns hierzu des in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen, mit einer Gasbürette verbundenen »Schüttelrohrs«. Die Ausführung geschah genau in der bei Versuch VII der vorstehenden Mitteilung angegebenen Art. Als Ausgangsmaterial diente durch Reduktion von Palladiumchlorür mit Hydrazinhydrat hergestelltes Palladiumschwarz, welches nach Paal und Amberger²⁾ nur sehr geringe Mengen Sauerstoff enthält.

0.1 g Palladiumschwarz in 10 ccm Wasser suspendiert, wurde in die mit Wasserstoff gefüllte Schüttelröhre eingesaugt. Zum Nachspülen dienten 0.5 ccm Wasser. Hierauf wurde der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt und von Zeit zu Zeit die Abnahme des Wasserstoffvolumens in der Gasbürette abgelesen. Die Wasserstoffabsorption begann schon während des Einsaugens der Suspension und war nach 95 Minuten beendet. Das Anfangsvolumen in der Bürette betrug 66.2 ccm Wasserstoff (16.5° , 734 mm) = 59.17 ccm (0° , 760 mm).

Zeit in Minuten: 3, 5, 10, 20, 25, 95.

Absorption H in ccm: 2, 2.4, 3.6, 6.2, 7.6, 12.2.

Am Ende des Versuchs war das Wasserstoffvolumen = 54 ccm (16° , 735 mm) = 48.35 ccm (0° , 760 mm), so daß 10.82 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) absorbiert wurden.

Die zur Überführung des in 10.5 ccm Wasser gelösten Luftsauerstoffs erforderliche Menge Wasserstoff beträgt 0.13 ccm, der am Ende des Versuchs in Wasser gelöste Wasserstoff 0.2 ccm. Nimmt man dann noch 0.2% an Palladium gebundenen Sauerstoff an (mittlerer Wert nach Versuchen von Paal und Amberger, (l. c.)), zu dessen Verwandlung in Wasser 0.28 ccm Wasserstoff gebraucht werden, so bleiben 10.2 ccm Wasserstoff, die als Palladiumwasserstoff vorhanden sein müssen.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1394 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 1388 [1905].

Angew. Substanz	Gesamtmenge des absorbierten Wasserstoffs	Als Palladiumwasserstoff vorhanden:	Volumina H auf 1 Vol. Pd	Atom-Verhältnis Pd:H
0.1 g	10.82 ccm	10.2 ccm	1204:1	1:0.98

Wie sich aus obiger Zusammenstellung ergibt, wird also auch von Palladiumschwarz in wäßriger Suspension eine erheblich größere Menge Wasserstoff aufgenommen, als bisher unter anderen Versuchsbedingungen beobachtet wurde. Das atomistische Verhältnis entspricht fast genau der Formel PdH.

Bemerkenswert ist der Unterschied in der Absorptionsfähigkeit des Palladiummohrs und des kolloidalen Palladiumpräparats in Versuch VII der vorhergehenden Mitteilung, der genau unter denselben Bedingungen ausgeführt worden war und bei welchem 0.15 g Palladium 11.2 ccm Wasserstoff absorbiert hatten.

Gegen die am Schlusse der vorstehenden Abhandlung ausgesprochene Möglichkeit, daß vielleicht der an den Wandungen der Absorptionsröhren adsorbierte Luftsauerstoff die Ursache der vermehrten Wasserstoffabsorption gewesen sein könne, spricht auch der Versuch mit Palladiumschwarz. Es hätte sich hierbei eine entsprechend größere Absorption zeigen müssen. Die Menge des vom Palladiummohr absorbierten Wasserstoffs ist aber annähernd den Quantitäten gleich, wie sie in den Versuchen I—V in der Gasbürette bei kolloidalem Palladium (siehe die vorhergehende Mitteilung) gefunden wurden.

143. A. Kirpal: Zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung von Methoxyl- und Methylimidgruppen.

(Eingegangen am 29. Februar 1908.)

Busch¹⁾ hat als erster darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Anwendung der Methode von Zeisel²⁾, sowie von Herzig und Meyer³⁾ zur Entscheidung zwischen Methoxyl- und Methylimidgruppen und zu deren quantitativen Bestimmung einige Vorsicht geboten erscheint. So hat er gefunden, daß 1-Phenyl-4-methylanilidourazol, ferner Benzoyl- und *symm.* Dibenzoyl-methylphenylhydrazin schon beim Erhitzen mit siedender Jodwasserstoffsäure im Zeiselschen Apparate Jodalkyl abspalten, wiewohl die genannten Körper keine Methoxylgruppen enthalten, sondern bloß Alkyl am Stickstoff,

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1565 [1902].

²⁾ Monatsh. für Chem. **6**, 989 [1835]; **7**, 406 [1836].

³⁾ Monatsh. für Chem. **15**, 613 [1894]; **16**, 599 [1895]; **18**, 379 [1897].